



### Electrical multilayer component and method for the production thereof

Patent number:

DE10120517

**Publication date:** 

2002-11-21

Inventor:

KIRSTEN LUTZ (AT)

Applicant:

EPCOS AG (DE)

Classification:

- international:

H01C7/02; H01L23/485

- european:

H01G1/01B, H01G4/30

Application number:

DE20011020517 20010426

Priority number(s):

DE20011020517 20010426

Also published as:



WO02089160 (A3) WO02089160 (A2) EP1386335 (A3) EP1386335 (A2)

US2004121179 (A1)

Abstract not available for DE10120517 Abstract of correspondent: **US2004121179** 

Electrical multilayer component and method for its production The invention concerns an electric multilayered component with a stack of layers (1) with superimposed dielectric layers (2) that cover a ceramic material, and with electro-conductive electrode layers (3) lying between them, with which an electrode layer (3) includes at least a body (4) that is covered by a protective material (5), with which the body (4) includes a metal and with which the protective layer (5) includes a protective material that slows down the oxidation of the metal. Furthermore, the invention concerns a method for producing such a component, whereby sintering at high temperatures can be accomplished. Using economical electrodes and simplified production processes, ceramic multilayered components can be produced by the invention indicated.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide



## 19 BUNDESREPUBLIK **DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES** PATENT- UND **MARKENAMT** 

## **® Offenlegungsschrift**

<sub>®</sub> DE 101 20 517 A 1

(a) Aktenzeichen: 101 20 517.1 22) Anmeldetag: 26. 4. 2001 (43) Offenlegungstag: 21. 11. 2002

⑤ Int. Cl.<sup>7</sup>: H 01 C 7/02 H 01 L 23/485

(71) Anmelder:

EPCOS AG, 81669 München, DE

Epping, Hermann & Fischer, 80339 München

② Erfinder:

Kirsten, Lutz, Stainz, AT

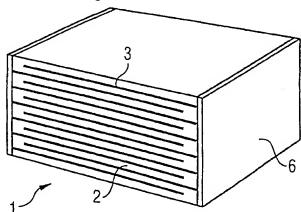
56 Entgegenhaltungen:

DE 38 30 174 C2 DE 199 02 769 A1 DE 197 19 174 A1 196 20 446 A1

#### Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

- (A) Elektrisches Vielschichtbauelement und Verfahren zu dessen Herstellung
- Die Erfindung betrifft ein elektrisches Vielschichtbauelement mit einem Schichtstapel (1) mit übereinanderliegenden Dielektrikumschichten (2), welche ein keramisches Material umfassen, und mit dazwischenliegenden, elektrisch leitfähigen Elektrodenschichten (3), bei dem wenigstens eine Elektrodenschicht (3) einen Körper (4) enthält, der von einer Schutzschicht (5) bedeckt ist, bei dem der Körper (4) ein Körpermetall enthält und bei dem die Schutzschicht (5) ein Schutzmaterial enthält, das die Oxidation des Körpermetalls verlangsamt. Ferner betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung eines solchen Bauelements, wobei die Sinterung bei hohen Temperaturen durchgeführt werden kann. Durch die angegebene Erfindung können keramische Vielschichtbauelemente mit kostengünstigen Elektroden und mit vereinfachten Herstellungsprozessen hergestellt werden.



BEST AVAILABLE COPY

#### DE 101 20 517 A 1

#### Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein elektrisches Vielschichtbauelement mit einem Schichtstapel mit übereinanderliegenden Dielektrikumschichten, welche ein keramisches Material umfassen, und mit dazwischenliegenden, elektrisch eitfähigen Elektrodenschichten. Darüber hinaus betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung des Vielschichtbauelements.

[0002] Aus der Druckschrift DE 197 19 174 A1 ist ein 10 Bauelement der eingangs genannten Art bekannt, bei dem der elektrische Widerstand der Dielektrikunischiehten einen positiven Temperaturkoeffizienten aufweist, und bei dem die Elektrodenschichten aus Aluminium hergestellt sind. Zur Herstellung eines solchen Vielschicht-Kaltleiters ist die 15 Verwendung von unedlen Metallen als Elektrodenschicht notwendig, da nur solche Metalle eine für die Funktion in einem PTC-Element notwendige Oxidschicht an ihrer Oberfläche ausbilden, welche zum Sperrschichtabbau zwischen Elektrodenschicht und Dielektrikumschicht benötigt wird. 20 [0003] Das bekannte Bauelement hat den Nachteil, daß das verwendete Aluminium bei den für Kaltleiter-Keramiken typischen Sintertemperaturen > 1300°C nicht stabil ist und oxidiert. Die Elektrodenschichten weisen daher nach dem Sintern einen hohen Ohmschen Widerstand auf, wel- 25 cher für einen Vielschicht-Kaltleiter unerwünscht ist.

[0004] Ferner hat das bekannte PTC-Bauelement den Nachteil, daß das Aluminium bei den hohen Sintertemperaturen von > 1000°C leicht in die Keramik eindiffundiert und die gewünschten Eigenschaften der PTC-Keramik beeinträchtigt.

[0005] Des weiteren sind aus der Druckschrift DE 199 16 380 A1 Bauelemente der eingangs genannten Art bekannt, bei denen die Dielektrikumschichten aus einem piezoelektrischen Material ausgewählt sind. Die Elektrodenschichten sind aus einer Mischung von Silber und Palladium gefertigt.

[0006] Diese bekannten Bauelemente haben den Nachteil, daß die Materialien Silber und Palladium teuer in der Beschaffung sind. Leichter und billiger verfügbare Materialien, wie beispielsweise Kupfer, erfordern einen sehr hohen prozeßtechnischen Aufwand, um Kupfer nicht zu oxidieren. [0007] Ziel der vorliegenden Erfindung ist es daher, ein elektrisches Vielschichtbauelement anzugeben, das es erlaubt, ein in den Elektrodenschichten verwendetes Metall 45 vor Oxidation in sauerstoffhaltiger Atmosphäre bei hohen Temperaturen zu schützen.

[0008] Dieses Ziel wird erfindungsgemäß durch ein Vielschichtbauelement nach Patentanspruch 1 erreicht. Weitere Ausgestaltungen der Erfindung und ein Verfahren zur Herstellung der Erfindung sind den weiteren Ansprüchen zu entnehmen.

[0009] Die Ersindung gibt ein elektrisches Vielschichtbauelement an, das einen Schichtstapel mit übereinanderliegenden Dielektrikumschichten umfaßt. Die Dielektrikumsschichten angeordnete, elektrische den Dielektrikumschichten angeordnete, elektrisch leitfähige Elektrodenschichten voneinander getrennt. Wenigstens eine Elektrodenschicht enthält einen Körper, der von einer Schutzschicht bedeckt ist. Der Körper enthält ein Körpernetall. Die Schutzschicht hat die Aufgabe, die Oxidation des Körpers zu verhindern bzw. zu verlangsamen. Als Schutzschicht kommen Metalle in Frage, die ein größeres Standard-Elektrodenpotential aufweisen als das Körpermetall, insbesondere Edelmetalle. Die Schutzschicht kann aber auch jede andere geeignete Verbindung darstellen, wie z. B. bor- oder siliziumhaltige Gläser.

[0010] Als erfindungsgemäße Vielschichtbauelemente

kommen insbesondere Kondensatoren, Heißleiter, Varistoren und piezoelektrische Bauelemente in Betracht.

[0011] Das erfindungsgemäße Vielschichtbauelement hat den Vorteil, daß die Schutzschicht aufgrund des in ihr enthaltenen Schutzmaterials den Körper bzw. das im Körper enthaltene Körpermetall vor ungewollter Oxidation schützt. Insbesondere ermöglicht die Erfindung die Verwendung von unedlen Metallen als Körpermetall. Die unedlen Metalle haben den Vorteil, daß sie billig und leicht verfügbar sind. Unter unedlen Metallen sind alle Metalle zu verstehen, deren Standard-Elektrodenpotential gemessen gegen eine Standardwasserstoffelektrode bei 25°C negativ ist.

[0012] Darüber hinaus erlaubt das erfindungsgemäße Bauelement die Anwendung von Prozeßschritten, bei denen das Bauelement während oder nach der Herstellung einer Sauerstoffatmosphäre ausgesetzt ist. Aufgrund der Schutzschicht kann gegenüber einem Vielschichtbauelement ohne Schutzschicht entweder ein höherer Sauerstoffpartialdruck oder eine höhere Temperatur oder auch beides auf das Bauelement angewendet werden, ohne daß die Elektrodenschichten vollständig oxidiert werden. Dies ist insbesondere von Vorteil, wenn das Vielschichtbauelement durch einen Sinterprozeß hergestellt wird. Bei Verwendung von unedlen Metallen in Elektrodenschichten muß beim Sintern üblicherweise sehr genau auf einen gegenüber Luft verringerten Sauerstoffpartialdruck geachtet werden. Mit dem erfindungsgemäßen Bauelement ist es nun möglich, eine Sinterung bei relativ hohem Sauerstoffpartialdruck durchzuführen. Dadurch können Prozesse vereinfacht und Prozeßkosten eingespart werden.

[0013] Das erfindungsgemäße Bauelement kann besonders vorteilhaft durch Gemeinsamsinterung von keramischen Grünfolien und elektrisch leitenden Schichten hergestellt sein. Dadurch wird es in einem einfach durchzuführenden Prozeß ermöglicht, viele Schichten übereinander zu stapeln und in einem einzigen Schritt zu einem monolithischen Bauelement zu verbinden. Insbesondere erlaubt die Gemeinsamsinterung von keramischen Grünfolien mit Elektrodenschichten das Herstellen von Bauelementen mit sehr vielen Elektrodenschichten, was beispielsweise bei Kondensatoren für eine hohe Kapazität, bei Vielschicht-Kaltleitern für einen niedrigen Widerstand und bei piezoelektrischen Bauelementen für eine hohe mechanische Auslenkung genutzt werden kann.

[0014] Darüber hinaus können an den Außenflächen des erfindungsgemäßen Bauelements in einer vorteilhaften Ausführungsform Außenelektroden angeordnet sein, die mit den Elektrodenschichten kontaktiert sind. Dadurch ist es möglich, Vielschichtbauelemente herzustellen, die für die Oberflächenmontagetechnik geeignet sind. Geeignete Außenelektroden wären beispielsweise kappenartig an zwei gegenüberliegenden Seitenflächen des Schichtstapels angeordnete Elektroden, welche ohne weiteres mit den Leiterbahnen einer Leiterplatte in einer Oberflächenmontagetechnik verlötet werden können.

[0015] Eine weitere vorteilhafte Ausführungsform der Erfindung besteht darin, benachbarte Elektrodenschichten mit verschiedenen Außenelektroden zu kontaktieren. Dadurch wird es möglich, die Elektrodenschichten in Form von ineinandergreifenden Kammistrukturen anzuordnen. Dadurch kann insbesondere bei Kondensatoren eine hohe Kapazität durch Parallelschalten verschiedener Teilkapazitäten, bei Velschicht-Kaltleitern ein reduzierter Grundwiderstand durch Parallelschalten mehrerer Teilwiderstände und bei piezoelektrischen Bauelementen eine erhöhte mechanische Auslenkung erreicht werden.

[0016] Um den Anforderungen bestimmter Sinterprozesse bei Temperaturen > 800°C zu genügen ist es vorteilhaft, das

4

Schutzmaterial so auszuwählen, daß es auch bei Sintertemperaturen > 800°C die Oxidation des Körpers verlangsamt. Dadurch wird es möglich, keramische Vielschichtbauelemente mit unedlen Metallen in den Elektrodenschichten zu realisieren, die ohne Schutzschicht bei den oben genannten Sintertemperaturen oxidiert würden. Solche keramischen Bauelemente sind beispielsweise Piezoaktoren oder auch Vielschicht-Kaltleiter.

[0017] Während für das Körpermetall insbesondere unedle Metalle in Betracht kommen, werden für das Schutz10 material vorzugsweise Edelmetalle verwendet, die die o. g.
Temperaturstabilität bei Sinterung an Luft aufweisen. Insbesondere kommen als Edelmetalle für das Schutzmaterial Silber, Gold, Platin oder auch Palladium in Betracht. Aber auch andere Materialien, wie z. B. bor- oder siliziumhaltige Verbindungen sind möglich.

[0018] Als Körpermetall geeignete Metalle sind beispielsweise Wolfram, Kupfer, Nickel, Chrom, Aluminium oder Titan. Das Metall Wolfram ist beispielsweise auch als Zusatz geeignet zur Herstellung von Vielschicht-Kaltleitern. 20 Dies gilt ebenso für Chrom und Zink, Kupfer ist insbesondere für die Herstellung von Piezoaktoren geeignet, während das Metall Nickel zusammen mit einer erfindungsgemäßen Schutzschicht vorteilhafterweise bei Kondensatoren eingesetzt wird, wodurch die Prozeßführung wegen der da- 25 durch möglichen Sinterung an Luft anstelle von Sinterung bei reduziertem Sauerstoffgehalt vereinfacht werden kann. [0019] Zur Realisierung eines keramischen Vielschicht-Kaltleiters ist es besonders vorteilhaft, wenn der Ohmsche Widerstand der Dielektrikumschichten einen positiven Tem- 30 peraturkoeffizienten aufweist. Dies ist beispielsweise möglich durch von Verwendung von Kaltleiter-Keramiken. Eine geeignete Kaltleiter-Keramik ist beispielsweise eine Bariumtitanat-Keramik der allgemeinen Zusammensetzung (Ba, Ca, Sr, Pb) TiO3, die mit Donatoren und/oder Akzeptoren, 35 beispielsweise mit Mangan und Yttrium dotiert ist.

[0020] Bei Verwendung einer solchen Keramik werden zum Sperrschichtabbau bevorzugt Zusätze von unedlen Metalle wie Aluminium, Chrom oder Zink in den Elektrodenschichten verwendet. Es ist aber auch insbesondere Wolfram 40 als Metall für die Elektrodenschicht geeignet. Unter Sperrschichtabbau ist dabei zu verstehen, daß unedle Metalle an der Grenzschicht Elektrode/Keramik oxidiert werden und die Ladungsträgerkonzentration in einer Randschicht zwischen Elektrodenschicht und Dielektrikumschicht dadurch 45 erhöht wird (Anreicherungs-Randschicht). Dadurch wird ein Ohmscher Kontakt aufgebaut, der für die Funktion eines Vielschicht-Kaltleiters notwendig ist. Die genannten Metalle würden jedoch ohne Schutzschicht bei einer Sinterung an Luft, wie sie für die einfache Realisierung von Viel- 50 schichtbauelementen notwendig ist, bei den für Kaltleiter-Keramiken typischen Sintertemperaturen vollständig oxidiert. Damit würden die Elektrodenschichten und die Keramik unbrauchbar, weil die oxidierten Elektrodenbestandteile aus der Grenzschicht Elektrode/Keramik in die Kera- 55 mik diffundieren. Die Sinterung in einer sauerstoffhaltigen Atmosphäre ist notwendig, um die korngrenzenaktiven Schichten der Kaltleiter-Keramik beim Abkühlen nach dem Sintern aufzubauen. Mit Hilfe der Schutzschicht können aber die notwendigen Sinterbedingungen eingehalten wer- 60 den, ohne die Elektrodenschichten oder Zusätze zur Elektrode vollständig zu oxidieren.

[0021] Vielschicht-Kaltleiter werden zum Zwecke der Sicherung von Komponenten oder Modulen vor hohen Strömen verwendet. Bei einem plötzlich ansteigenden Strom 65 wächst der Widerstand der Vielschicht-Kaltleiter sehr stark an, wodurch eine seriell zum Vielschicht-Kaltleiter geschaltete Komponente oder Schaltung vor Überströmen wirksam

geschützt werden kann. Nach Beseitigung des Fehlerzustands, aus dem der hohe Strom resultiert, kühlt der Vielschicht-Kaltleiter ab und erreicht wieder einen niedrigen ohntschen Widerstand. Keramische Vielschicht-Kaltleiter haben aufgrund der Parallelschaltung einer Vielzahl von Einzelwiderständen den Vorteil, daß sie einen sehr niedrigen Bauteilwiderstand bei niedrigen Temperaturen aufweisen, den sie zuverlässig auch nach mehrmaligem Ansteigen und Abfallen des durch den Kaltleiter fließenden Stromes immer wieder erreichen.

[0022] Bei der Ausführung des erfindungsgemäßen Bauelements als Vielschicht-Kaltleiter kommen insbesondere auch Materialien als Körpermetall in Betracht, die chemische Verbindungen von Wolfram darstellen. Insbesondere kommen in Betracht Wolframkarbid oder auch Wolframnitrid. Solche Wolfram-Mischungen bzw. -Verbindungen haben den Vorteil, daß die Oxidation von Wolfram gehemmt aber nicht ganz verhindert wird, so daß der notwendige Sperrschichtabbau nach wie vor stattfinden kann und trotzdem eine hohe Leitfähigkeit innerhalb der Elektrodenschicht gewährleistet ist.

[0023] In einer ersten Ausführungsform der Erfindung können die Elektrodenschichten einen schichtförmigen Körper enthalten, an dessen Ober- und Unterseite jeweils eine Schutzschicht angeordnet ist.

[0024] In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung können die in den Elektrodenschichten angeordneten Körper auch von einer Schutzschicht umhüllte Partikel sein. Diese Ausführungsform der Erfindung ermöglicht die Verwendung von Pulvern, die eine Vielzahl von solchen Partikeln enthalten, zur Herstellung der Elektrodenschichten, wodurch die Anwendung der bekannten Siebdruckverfahren ermöglicht wird. Daraus resultiert der Vorteil, daß für das Aufbringen der Elektrodenschichten auf den keramischen Grünfolien bzw. deren weiteren Verarbeitung keine neuen Techniken entwickelt werden müssen.

[0025] Bei der Verwendung von umhüllten Partikeln in der Elektrodenschicht von Vielschicht-Kaltleitern ist es darüber hinaus vorteilhaft, wenn die Elektrodenschicht neben den Partikeln noch ein Edelmetall wie Silber oder Palladium enthält, so daß auch bei partieller Oxidation der für den Sperrschichtabbau verantwortlichen Elektrodenkomponenten im Kern der Partikel eine hohe Leitfähigkeit innerhalb der Elektrodenschicht gewährleistet ist. Eine Elektrodenschicht eines Vielschicht-Kaltleiters kann z. B. zu 10 Gew.-% aus beschichtetem Wolfram-Pulver und zu 90 Gew.-% aus einer Mischung aus Silber und Palladium bestehen.

[0026] Des weiteren kann die Schutzschicht wenigstens zwei Teilschichten aufweisen, die unterschiedliche Materialien enthalten. Beispielsweise kommt es in Betracht, ein Pulver für die Elektrodenschichten zu verwenden, dessen Partikel in ihrem Kern im wesentlichen aus Wolfram bestehen, wobei der Kern der Partikel von einer Silberschicht umhüllt ist. Die silberhaltige Umhüllung wiederum ist von einer zweiten Hülle umhüllt, die Platin enthält. Eine solche als Doppelschicht ausgeführte Schutzschicht hat den Vorteil, daß sich während des Aufheizprozesses beim Sintern des Bauelements aus dem Silber und dem Platin eine Legierung bilden kann, die bei einer höheren Temperatur als Silber (Silber schmilzt bei ca. 960°C) schmilzt, wodurch ein teilweiser Schutzschichtabbau verhindert werden kann. Die Schutzschicht erlaubt dadurch nicht den Zutritt von zuviel Sauerstoff zum Wolfram im Kern des Partikels.

[0027] Ein für den Einsatz in dem erfindungsgemäßen Vielschichtbauelement geeignetes Pulver kann beispielsweise durch Umhüllen von Partikeln eines geeigneten Körpermetalls mit einer Edelmetallschicht mittels eines physikalischen Verfahrens hergestellt werden. Als physikalisches

6

Verfahren zur Herstellung von Pulvern, deren Partikel umhüllt sind, kommen beispielsweise Sputtern oder auch Aufdampten in Betracht. Dabei muß jedoch beachtet werden, daß die Partikel des Pulvers während des Aufdampfens bzw. Sputterns bewegt werden müssen, so daß sie allseitig beschichtet werden.

[0028] Bor- oder siliziumhaltige Gläser als Schutzmaterial können in Form einer Schutzschicht durch chemische Verfahren wie PVD oder CVD auf ein Pulver aufgebracht werden

[0029] Bei Anwendungen des ersindungsgemäßen Vielschichtbauelements als Piezoaktor oder auch als Kondensator ist es vorteilhaft, wenn die Schutzschicht den Körper dicht umschließt. In diesen Fällen ist eine Oxidation des Körpers bzw. des Körpermetalls unerwünscht. Durch ein dichtes Umschließen des Körpers mit der Schutzschicht kann das Herantreten von Sauerstoff, abgesehen von Sauerstofftransport mittels Diffusion, weitgehend vermindert werden.

[0030] Bei den genannten Verfahren zur Herstellung von 20 Pulvern, deren Partikel umhüllt sind, entstehen Schutzschichten, die Poren aufweisen. Diese Poren können in vorteilhafter Weise den Zutritt von Sauerstoff zum Kern der Partikel erlauben und dadurch dem Sperrschichtabbau in den Vielschicht-Kaltleitern dienen. Um jedoch andererseits den Zutritt von zuviel Sauerstoff zum Körpermetall zu verhindern, kann es vorteilhaft sein, die Schichtdicke der Schutzschicht so zu wählen, daß die Anzahl der Poren reduziert ist und somit der Zutritt von Sauerstoff auf das für den Sperrschichtabbau erforderliche Maß reduziert ist. Eine geeignete Dicke für die Schutzschicht beträgt auch im Hinblick auf ein zu verwendendes Siebdruckverfahren weniger als 5 μm.

[0031] Des weiteren ist es vorteilhaft, wenn die in dem Pulver, das in einer Paste zur Herstellung der Elektrodenschichten verwendet wird, enthaltenen Partikel eine Ausdehnung von typischerweise < 5 µm aufweisen. Gleichzeitig ist es vorteilhaft, wenn die Schutzschicht eine Dicke von ebenfalls typischerweise < 5 µm aufweist. Solche Partikelabmessungen haben den Vorteil, daß die üblichen Siebe für 40 das Siebdruckverfahren zum Auftragen von Elektrodenschichten auf keramische Grünfolien verwendet werden können. Die üblichen Siebe haben typischerweise eine Maschenweite kleiner als 5 µm.

[0032] Es sind aber auch andere Größenverhältnisse zwi- 45 schen Partikel und Schutzschicht denkbar.

[0033] Des weiteren gibt die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung eines elektrischen Vielschichtbauelements an, wobei die Sinterung der Schichten bei einer Temperatur von typischerweise oberhalb 800°C durchgeführt wird.

[0034] Ein solches Verfahren hat den Vorteil, daß die für viele Anwendungen bzw. Keranikmaterialien benötigten Sintertemperaturen erreicht werden können. Darüber hinaus kommen aufgrund der erfindungsgemäßen Schutzschicht für das Körpermetall preiswerte Metalle in Betracht.

[0035] Darüber hinaus ist ein Verfahren zur Herstellung eines Vielschichtbauelements vorteilhaft, wobei die Sinterung des Schichtstapels in einer Atmosphäre erfolgt, bei der der Sauerstoff-Gleichgewichtspartialdruck des Gleichgewichts Körpermetall/Körpermetalloxid überschritten ist. 60 Ein solches Verfahren hat den Vorteil, daß mit erhöhtem Sauerstoffdruck, beispielsweise mit Luft, beim Sintern gearbeitet werden kann, wodurch die Prozeßführung zur Herstellung des Bauelements entscheidend vereinfacht wird. Beispielsweise kann bei Verwendung von Wolfram als Körperfentall bei einer Sauerstoffatmosphäre gearbeitet werden, welche den Gleichgewichtspartialdruck Wolfram/Wolframdioxid überschreitet.

[0036] Dadurch kann der für viele Keramiken erforderliche hohe Sauerstoffanteil der Sinteratmosphäre zugeführt werden, wobei die Schutzschicht das unedle Metall, beispielsweise Wolfram, wirksam vor dem hohen Sauerstoffpartialdruck schützt.

[0037] Im folgenden wird die Erfindung anhand von Ausführungsbeispielen und den dazu gehörigen Figuren näher erläutert.

[0038] Fig. 1 zeigt beispielhaft ein erfindungsgemäßes Vielschichtbauelement in perspektivischer Darstellung

[0039] Fig. 2A zeigt den Partikel eines Pulvers, welches zur Herstellung von Elektrodenschichten in dem erfindungsgemäßen Bauelement verwendet werden kann, im schematischen Querschnitt.

[0040] Fig. 2B zeigt einen Partikel gemäß Fig. 2A, dessen Schutzschicht Poren aufweist.

[0041] Fig. 3 zeigt beispielhaft den Aufbau einer Elektrodenschicht eines erfindungsgemäßen Bauelements im schematischen Querschnitt.

[0042] Fig. 1 zeigt ein Bauelement in perspektivischer Darstellung. Es wird hergestellt durch Sintern eines Stapels von übereinanderliegenden Grünfolien und Elektrodenschichten. Auf eine Oberfläche einer Grünfolie wird dazu in dem für die Elektrode vorgeschenen Bereich eine Elektrodenpaste aufgebracht. Dazu eignen sich eine Reihe von insbesondere Dickschichtverfahren, vorzugsweise Aufdrukken, beispielsweise mittels Siebdruck. Zumindest im Bereich einer Kante der Grünfolie oder nur im Bereich einer Ecke der Grünfolie verbleibt ein nicht von Elektrodenpaste bedeckter Oberflächenbereich. Möglich ist es auch, die Elektrode nicht als flächige Schicht aufzubringen, sondem strukturiert, gegebenenfalls als durchbrochenes Muster.

[0043] Die Siebdruckpaste besteht z. B. aus metallischen, metallisches Wolfram oder eine Wolframverbindung umfassenden Partikeln zur Herstellung der gewünschten Leitfähigkeit, ggf. sinterfähigen keramischen Partikeln zur Anpassung der Schwundeigenschaften der Elektrodenpaste an die der Keramik und einem ausbrennbaren organischen Binder, um eine Formbarkeit der keramischen Masse bzw. einen Zusammenhalt der Grünkörper zu gewährleisten. Dabei können Partikel aus reinem Wolfram, Partikel aus Wolframlegierung, Wolframverbindung oder gemischte Partikel aus Wolfram und anderen Metallen verwendet werden. Die Partikel sind dabei von einer erfindungsgemäßen Schutzschicht umhüllt (vergleiche Fig. 2A und B). Bei keramischen Vielschichtbauelementen, die einer nur geringen mechanischen Belastung ausgesetzt sind, ist es auch möglich, in der Elektrodenpaste auf die keramischen Anteile ganz zu verzichten. [0044] Anschließend werden die bedruckten Grünfolien in einer gewünschten Anzahl so zu einem Folienstapel übereinandergeschichtet, daß (grüne) Keramikschichten und Elektrodenschichten alternierend übereinander angeordnet sind.

[0045] Anschließend wird der auf Grund des Binders noch formelastische Folienstapel durch Pressen und gegebenenfalls Zuschneiden in die gewünschte äußere Form gebracht. Dann wird die Keramik gesintert, was einen mehrstufigen Prozeß umfassen kann. Die endgültige Sinterung, bei der die Keramik bis zu vollständigen bzw. bis zur gewünschten Verdichtung zusammensintert, liegt in der Regel zwischen 800 und 1500°C.

[0046] Nach der Sinterung entsteht aus den einzelnen Grünfolienschichten ein monolithischer keramischer Schichtstapel 1, der einen festen Verbund der einzelnen von Keramikschichten gebildeten Dielektrikumschichten 2 aufweist. Dieser feste Verbund ist auch an den Verbindungsstellen Keramik/Elektrode/Keramik gegeben. Im Schichtstapel 1 sind alternierend Dielektrikumschichten 2 und Elektro-

8

denschichten 3 übereinander angeordnet. An zwei einander gegenüberliegenden Seiten des Bauelementkörpers werden nun Außenelektroden 6 erzeugt, die jeweils mit jeder zweiten Elektrodenschicht 3 in elektrischem Kontakt stehen. Dazu kann beispielsweise zunächst eine Metallisierung, üblicherweise aus Silber auf der Keramik erzeugt werden, beispielsweise durch stromlose Abscheidung. Diese kann anschließend galvanisch verstärkt werden, z. B. durch Aufbringen einer Schichtfolge Ag/Ni/Sn. Dadurch wird die Lötfähigkeit auf Platinen verbessert. Es sind jedoch auch andere Möglichkeiten der Metallisierung beziehungsweise der Erzeugung der Elektrodenschichten 6 geeignet.

[0047] Durch die Verwendung von umhüllte Wolframpartikel gemäß Fig. 2 enthaltenden Elektrodenschichten in Verbindung mit einer Kaltleiter-Keramik werden folgende Vorteile erreicht:

- a Verminderung der Oxidation dadurch Verminderung der Volumenausdehnung
- b Verbesserung der Haftfestigkeit zur Keramik
- e Verbesserung der elektrischen Leitfähigkeit durch weniger Oxidation
- d Bessere Anbindefähigkeit für eine Außenmetallisierung aus einer Silber-Einbrennpaste an Elektrodenschichten
- e Die Ladungsverteilung innerhalb der Schicht wird vergleichmäßigt aufgrund einer verbesserten Homogenität durch weniger Oxidation.
- f der Sperrschichtabbau wird durch Wolfram in Verbindung mit Kaltleiter-Keramik erreicht Herstellung eines 30 Ohmschen Kontakts.

[0048] Die Erfindung beschränkt sich aber nicht auf Kaltleiter-Keramiken mit wolframhaltigen Elektrodenschichten,
sondern ist vielmehr auch auf andere Arten von elektrokeramischen Bauelementen anwendbar, wie beispielsweise auf
Kondensatoren oder Piezobauelemente, bei denen vorzugsweise Perowskitkeramiken Anwendung finden oder auch
auf Heißleiter in Verbindung mit Spinell-Keramiken. Darüber hinaus kommen als erfindungsgemäße Bauelemente 40
auch solche in Betracht, bei denen die Keramikschichten
eine Zinkoxid-Keramik enthalten und die dadurch als Varistoren geeignet sind. Darüber hinaus kann das erfindungsgemäße Bauelement als Kaltleiter verwendet werden, falls bei
den Dielektrikumschichten Bariumtitanat-Keramiken mit
den Zusätzen Barium, Titan, Calcium, Strontium oder Blei
bzw. weitere Dotierelemente verwendet werden.

[0049] Fig. 2A zeigt einen Körper 4 in Form eines Partikels, der von einer Schutzschicht 5 umhüllt ist, die den Partikel dicht umschließt. Um für die Anwendung in Vielschicht-Kaltleitern notwendige partielle Oxidation zu erreichen, können poröse Schutzschichten erzeugt bzw. kann die Schichtstärke der Schutzschicht angepaßt werden, die den Zutritt von kleinen Mengen Sauerstoff zum Körper 4 erlaubt. Fig. 2B zeigt einen solchen Partikel, dessen Schutzschicht 5 Poren 7 aufweist. Der Körper 4 kann beispielsweise aus Wolfram bestehen, während die Umhüllung 5 aus Palladium als Schutzmaterial besteht.

[0050] Fig. 3 zeigt eine Elektrodenschicht 3, bei der der Körper 4 die Form einer Schicht aufweist, die an der Oberund an der Unterseite mit einer Schutzschicht 5 bedeckt ist. Die Schutzschicht 5 kann beispielsweise aus Palladium bestehen, während der Körper 4 Wolfram enthalten kann.

[0051] Die Erfindung beschränkt sich nicht auf die dargestellten Ausführungsbeispiele, sondern wird in ihrer allgemeinsten Form durch Patentanspruch 1 definiert.

#### Patentansprüche

1. Elektrisches Vielschichtbauelement

mit einem Schichtstapel (1) mit übereinanderliegenden Dielektrikumschichten (2), welche ein keramisches Material umfassen, und

mit dazwischenliegenden, elektrisch leitfähigen Elektrodenschiehten (3).

bei dem wenigstens eine Elektrodenschicht (3) einen Körper (4) enthält, der von einer Schutzschicht (5) bedeckt ist,

bei dem der Körper (4) ein Körpermetall enthält und bei dem die Schutzschicht (5) ein Schutzmaterial enthält, das die Oxidation des Körpermetalls verlangsamt.

- 2. Bauelement nach Anspruch 1, das durch Gemeinsamsinterung von keramischen Grünfolien und Elektrodenschichten (3) hergestellt ist.
- 3. Bauelement nach einem der Ansprüche 1 oder 2, bei dem das Schutzmaterial so gewählt ist, daß es bei der Sinterung bei Temperaturen > 800°C die Oxidation des Körpermetalls verlangsamt.
- 4. Bauelement nach einem der Ansprüche 1 bis 3, bei dem das Körpermetall ein unedles Metall ist.
- 5. Bauelement nach einem der Ansprüche 1 bis 4, bei dem das Schutzmaterial ein Edelmetall ist.
- Bauelement nach einem der Ansprüche 1 bis 5, bei dem das Körpermetall Wolfram, Kupfer, Nickel, Aluminium, Titan oder Chrom ist.
- 7. Bauelement nach einem der Ansprüche 1 bis 6, bei dem das Schutzmaterial Gold, Silber, Platin oder Palladium ist.
- 8. Bauelement nach einem der Ansprüche 1 bis 7, bei dem der ohmsche Widerstand der Dielektrikumschichten (2) einen positiven Temperaturkoeffizienten aufweist.
- 9. Bauelement nach einem der Ansprüche 1 bis 8, bei dem die Elektrodenschichten (3) Wolframkarbid oder Wolframnitrid enthalten.
- 10. Bauelement nach einem der Ansprüche 1 bis 9, bei dem der Körper (4) eine Schicht ist, die auf wenigstens einer Seite mit einer Schutzschicht (5) bedeckt ist.
- 11. Bauelement nach einem der Ansprüche 1 bis 9, bei dem der Körper (4) ein von einer Schutzschicht (5) umhüllter Partikel ist.
- 12. Bauelement nach einem der Ansprüche 1 bis 11, bei dem die Schutzschicht (5) wenigstens zwei Teilschichten aufweist, die unterschiedliche Materialien enthalten.
- 13. Bauelement nach einem der Ansprüche 11 oder 12, bei dem die Elektrodenschichten (3) aus einem Pulver hergestellt sind, dessen Partikel durch ein chemisches oder physikalisches Verfahren mit einem Schutzmaterial umhüllt sind.
- 14. Bauelement nach Anspruch 12 oder 13, bei dem die Schutzschicht (5) den Körper (4) dicht umschließt.
- 15. Bauelement nach einem der Ansprüche 11 bis 13, bei dem die Schutzschicht (5) Poren (7) aufweist.
- 16. Bauelement nach einem der Ansprüche 11 bis 15, bei dem der Partikel eine Ausdehnung von maximal 5 μm aufweist und bei dem die Schutzschicht (5) eine Dicke von maximal 5 μm aufweist.
- 17. Bauelement nach einem der Ansprüche 1 bis 16, bei dem an Außenflächen des Schichtstapels (1) Außenelektroden (6) angeordnet sind, die mit Elektrodenschichten (3) kontaktiert sind.
- 18. Bauelement nach Anspruch 17, bei dem benachbarte Elektrodenschichten (3) mit verschiedenen Außenelektroden (6) kontaktiert sind.

-

## DE 101 20 517 A 1

19. Verfahren zur Herstellung eines elektrischen Vielschichtbauelements nach einem der Ansprüche 2 bis 18, wobei die Sinterung der Grünfolien und Elektrodenschichten (3) bei einer Temperatur > 800°C durchgeführt wird.

geführt wird.

20. Verfahren nach Anspruch 19, wobei die Sinterung in einer Sauerstoffatmosphäre erfolgt, bei der der Sauerstoff-Gleichgewichtspartialdruck des Gleichgewichtes Körpermetall/Körpermetalloxid überschritten ist.

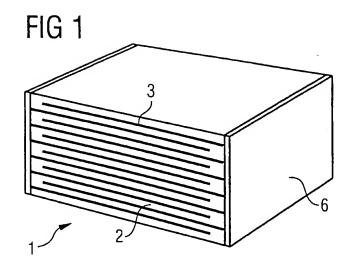
Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

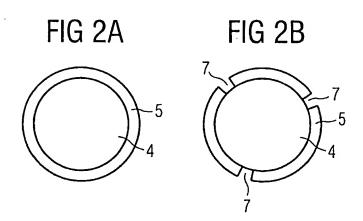
4.5

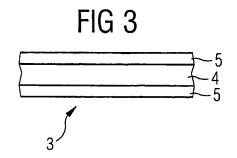
- Leerseite -

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Nummer: Int. CI.<sup>7</sup>: Offenlegungstag: DE 101 20 517 A1 H 01 C 7/02 21. November 2002







# This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning Operations and is not part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

□ BLACK BORDERS
□ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
□ FADED TEXT OR DRAWING
□ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
□ SKEWED/SLANTED IMAGES
□ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
□ GRAY SCALE DOCUMENTS
□ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
□ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

## **IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

☐ OTHER:

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.